

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 04-209644

(43)Date of publication of application : 31.07.1992

(51)Int.Cl.

C08L 33/02
C08L 35/00
C11D 3/37

(21)Application number : 02-418951

(71)Applicant : UNILEVER NV

(22)Date of filing : 14.12.1990

(72)Inventor : KHOSHDEL EZAT
VAN KRALINGEN CORNELIS G

(30)Priority

Priority number : 89 8928320

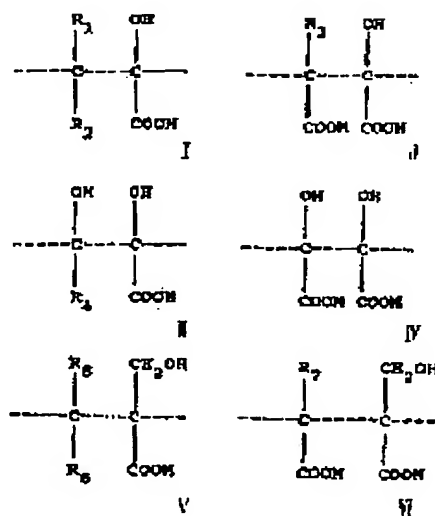
Priority date : 14.12.1989

Priority country : GB

(54) POLYMER AND DETERGENT COMPOSITION CONTAINING THE SAME

(57)Abstract:

PURPOSE: To provide a polymeric polycarboxylic acid or its salt suitable as a sequestrating agent and a builder in a detergent compsn. by making the composition include a specified constitutional unit.

CONSTITUTION: The polymeric polycarboxylic acid including a constitutional unit represented by formula I and/or formula II and/or formula III and/or formula IV and/or formula V and/or formula VI (wherein R1-R7 are each H, methyl or ethyl and M is H or a soluble cation) or its salt is produced. As a predetermined concrete example of this polymer, poly(2-hydroxymethyl acrylic acid) derived from 2-hydroxymethyl acrylic acid, a 2-hydroxymethyl acrylic acid/ acrylic acid copolymer, an α -hydroxyacrylic acid/hydroxymaleic acid copolymer being a copolymer of α -hydroxyacrylic acid or α -hydroxyacrylic acid/ acrylmaleonic acid copolymer are cited.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision
of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's
decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平4-209644

(43) 公開日 平成4年(1992)7月31日

(51) Int. Cl. ³	識別記号	序内整理番号	F I	技術表示箇所
C 0 8 L 33/02	L H T	7242-4 J		
35/00	L J G	7242-4 J		
C 1 1 D 3/37		7614-4 H		

審査請求 未請求 請求項の数 6 (全 12 頁)

(21) 出願番号	特願平2-418951	(71) 出願人	590003065 ユニリーバー・ナームローゼ・ベンノート シヤープ オランダ国、ロッテルダム、パージミース ターズ・ヤコブブレーン・1
(22) 出願日	平成2年(1990)12月14日	(72) 発明者	エザット・コシユデル イギリス国、ネストン・ウィラル・エル・ 64・9・ユー・エス、チャーチ・レーン、 ザ・ヌック (番地なし)
(31) 優先権主張番号	8 9 2 8 3 2 0 . 4	(74) 代理人	弁理士 川口 義雄 (外2名)
(32) 優先日	1989年12月14日		
(33) 優先権主張国	イギリス (G B)		

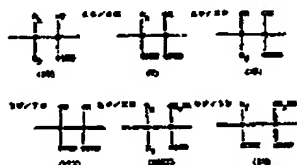
最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 重合体及びそれを含有する洗剤組成物

(57) 【要約】 (修正有)

【目的】 本発明は、高分子ポリカルボン酸及びその塩、並びに洗剤組成物中の金属イオン封鎖剤及びビルダーとしてのそれらの使用に関する。

【構成】



(式中、R 基の各々は同一であつても異なつてもよく、水素原子、メチル基、又はエチル基を示し、M は水素原子又は可溶性陽イオンを示すが、但し、重合体は、v 式の構成単位のみで構成されるものではない) を包含する高分子ポリカルボン酸又はその塩。

(2)

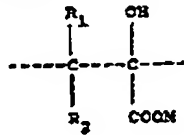
特開平4-209644

1

【特許請求の範囲】

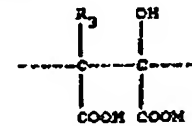
【請求項1】 IV式の構成単位：

【化1】



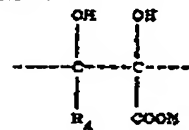
及び／又はV式の構成単位：

【化2】



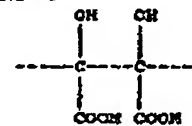
及び／又はVI式の構成単位：

【化3】



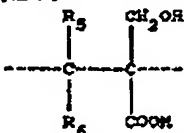
及び／又はVII式の構成単位：

【化4】



及び／又はVIII式の構成単位：

【化5】



及び／又はIX式の構成単位：

【化6】



(式中、R基の各々は同一であっても異なってもよく、水素原子、メチル基、又はエチル基を示し、Mは水素原子又は可溶性陽イオンを示すが、但し、重合体はIV式の構成単位のみで構成されるものではない) を包含する高

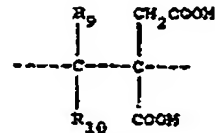
10

分子ポリカルボン酸又はその塩。

【請求項2】 任意の1つ又はそれ以上のX式～XV式の構成単位：

【化7】

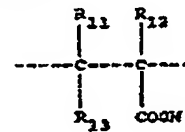
(IX)



(X)

【化8】

(V)

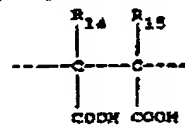


(XI)

【化9】

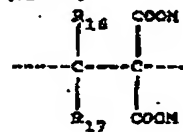
20

(VI)



(XII)

【化10】

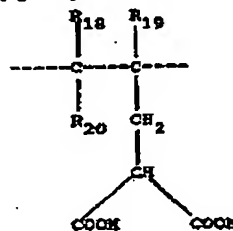


(XIII)

【化11】

30

(VII)

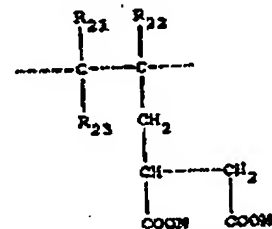


(XIV)

40

【化12】

(IX)



(XV)

(3)

特開平4-209644

3

(式中、R基は各々、同一であっても異なってもよく、水素原子、メチル基、又はエチル基を示し、Mは水素原子又は可溶性陽イオンを示す)をさらに包含する請求項1記載の重合体。

【請求項3】 2-ヒドロキシメチルアクリル酸又はその塩から誘導されるVIII式の構成単位を包含する請求項1又は請求項2記載の重合体。

【請求項4】 α-ヒドロキシアクリル酸の共重合体である、IV式の構成単位及びV～IX式の少なくとも1つの構成単位を包含する請求項1又は2記載の重合体。

【請求項5】 二価及び多価金属を結合させるための請求項1～4のいずれか一項に記載の重合体の使用。

【請求項6】 0.5～60重量%の少なくとも1つの洗剤活性化合物、及び全部又は一部が請求項1～4のいずれか一項に記載の重合体で構成される15～80重量%の少なくとも1つの洗剤ビルダーを包含する洗剤組成物。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】本発明は、高分子ポリカルボン酸及びその塩、並びに洗剤組成物中の金属イオン封鎖剤及びビルダーとしてのそれらの使用に関する。

【0002】

【背景及び従来の技術】ポリカルボン酸塩重合体は洗剤組成物の十分公知の成分であって、種々の利益を提供する。それらは、例えば、再付着防止剤及び付着防止剤として、そして、特に水溶性アルミノ珪酸塩ビルダーとともに補充的洗浄力増大のために用いる。アクリル酸及びマレイン酸重合体は、特に広範に用いられてきた。例えば、英国特許第1,596,756号(Procter & Gamble)は、マレイン酸重合体、特にメチルビニルエーテル/無水マレイン酸共重合体、及び燐酸塩ビルダー入り組成物中の補助洗剤ビルダーとしてのその使用に関する。英国特許第1,460,893(Unilever)は、オルト-及びピロ燐酸塩ビルダーを含有する洗剤組成物中の付着防止剤としてのポリアクリレートの使用を開示する。欧州特許第25,551B号(BASF)は、付着防止剤としてのアクリル酸/マレイン酸共重合体の使用を開示する。欧州特許第124,913B号(Procter & Gamble)は、ポリアクリレートと、アクリル酸/マレイン酸共重合体とを併用する洗剤組成物を開示する。

【0003】文献には種々の重合体が開示されているけれども、ポリアクリレート及びアクリル酸/マレイン酸共重合体のみが市販洗剤製品中に広範に用いられることが判明した。

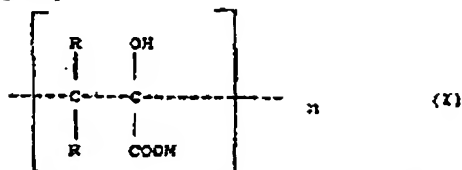
【0004】本発明は、カルボキシル基にきわめて接近してヒドロキシル基及び/又はヒドロキシメチル基を有するある種の炭素主鎖ポリカルボン酸塩重合体が十分に改良された洗浄力増大(カルシウム結合)を示すという

観察に基づいている。

【0005】英国特許第1,328,749号(Solvay)は、I式:

【0006】

【化13】



(式中、R基は水素原子又はC₁～C₄アルキル基であり、Mはアルカリ金属又はアンモニウム陽イオンである)のポリ(アルファ-ヒドロキシアクリル酸)水溶性塩の金属イオン封鎖剤としての使用を開示する。その塩を、洗剤組成物中のビルダーとして、トリポリ燐酸ナトリウムの代わりに用いることができる。

【0007】II式:

【0008】

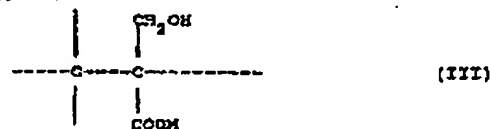
【化14】



(式中、Rは低級アルキル基である)の2-ヒドロキシメチルアクリレート単量体は、欧州特許第184,731A号(BASF)に開示されているし、メチルエステル誘導体の重合は、L. J. Mathias, S. J. Kusefoglu及びA. O. Kress (Macromolecules, 1987, 20, 2326)によって報告されている。遊離酸又は塩形態の、即ちIII式の構成単位:

【0009】

【化15】



(式中、Mは水素原子又は可溶性陽イオンを示す)を含有する重合体は開示されていない。

【0010】米国特許第3,743,669号(Hillman & Co/Ceianese Corp)は、2-(1-ヒドロキシメチル)アクリル酸エステルの製造、及び接着剤を生成するためのそれらの重合を開示する。米国特許第3,066,165号(Rosenthal & Koppers Co. Inc.)は、α-(ヒドロキシメチル)アクリル酸アルキルの製造、

(4)

特開平4-209644

5

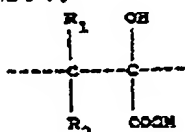
及びラテックス中の共重合体としてのそれらの使用を開示する。

【0011】

【発明の定義】本発明の第一の態様において、本発明は、IV式の構成単位：

【0012】

【化16】

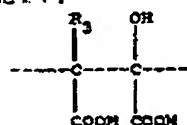


(IV)

及び／又はV式の構成単位：

【0013】

【化17】

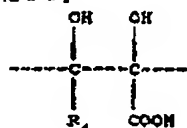


(V)

及び／又はVI式の構成単位：

【0014】

【化18】

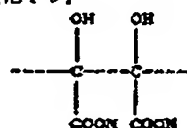


(VI)

及び／又はVII式の構成単位：

【0015】

【化19】

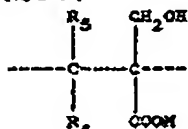


(VII)

及び／又はVIII式の構成単位：

【0016】

【化20】



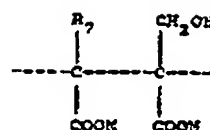
(VIII)

及び／又はIX式の構成単位：

【0017】

【化21】

6



(IX)

(式中、R基は各々、同一であっても異なってもよく、水素原子、メチル基、又はエチル基、好ましくは水素原子を示し；Mは水素原子又は可溶性陽イオン、好ましくはアルカリ金属又はアンモニウム陽イオン、さらに好ましくはナトリウムイオンを示すが；但し、重合体はIV式の構成単位、即ちα-ヒドロキシアクリル酸又はそのC₁～₁類縁体の構成単位のみで構成されない)を包含する高分子ポリカルボン酸又は塩を提供する。

【0018】本発明の第二の態様において、本発明は、二価及び多価金属、特にカルシウムを結合するための上述のような重合体の使用；特に洗剤組成物中のビルダーとしてのそれらの使用を提供する。

【0019】本発明の第三の態様において、本発明は、少なくとも1つの洗剤活性化合物を好適には0.5～60重量%の量で、及び少なくとも1つの洗剤ビルダーを好適には15～80重量%の量で包含し、その洗剤ビルダーの全部又は一部が上述のような重合体から成る洗剤組成物を提供する。

【0020】

【発明の詳細】重合体

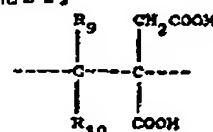
本発明の重合体は、炭素原子の主鎖又は骨組み、及び主鎖に結合する複数のカルボキシル基を特徴とするが、この場合、ただ1個の炭素原子によって少なくともいくつかのカルボキシル基から分離されたヒドロキシ基及び／又はヒドロキシメチル基も存在する；即ち、ヒドロキシ基又はヒドロキシメチル基は、少なくともいくつかのカルボキシル基に対してα位に存在する。

【0021】本発明の重合体は、その他の単量体単位を含有してもよい。好ましいのは、カルシウム結合に関与するカルボキシル基をさらに含有する構成単位である。

【0022】特に好ましい構成単位は、以下のX～IV式のいずれかのものである：

【0023】

【化22】



(X)

【0024】

【化23】

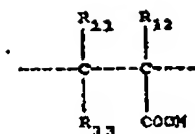
50

-328-

(5)

特開平4-209844

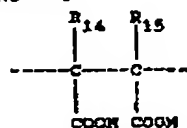
7



(XI)

【0026】

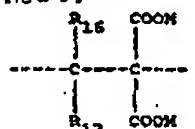
【化24】



(XII)

【0026】

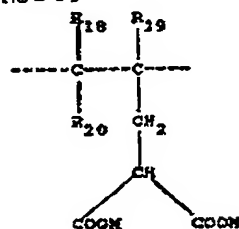
【化25】



(XIII)

【0027】

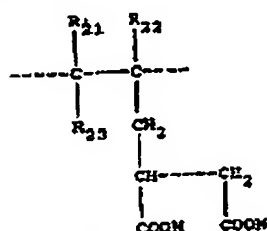
【化26】



(XIV)

【0028】

【化27】



(XV)

(式中、R基は、前記と同様に、水素原子、メチル基又はエチル基のいずれかであるが、好ましくは水素原子であり；そしてMは水素原子又は可溶性陽イオン、好ましくはナトリウムイオンを示す)。

【0029】分子量

重合体の分子量は、広範囲に亘って変化し得る。好ましくは、数平均分子量は、少なくとも1000、さらに

8

好ましくは1000~100,000、そして最も好ましくは3000~40,000である。重量平均分子量は、好ましくは少なくとも1000、さらに好ましくは1000~1,000,000、そして最も好ましくは5000~800,000である。

【0030】好ましい重合体

本発明の重合体の第一の好ましい種類は、2-ヒドロキシメチルアクリル酸又はその塩から誘導されるVIII式の構成単位を包含する。この種類の中で特に好ましい重合体としては次のものが挙げられる：

ポリ(2-ヒドロキシメチルアクリル)酸及びその塩(VIII式の構成単位のみ)；

2-ヒドロキシメチルアクリル酸とアクリル酸との共重合体、及びその塩(VIII式の構成単位とXI式の構成単位)；

2-ヒドロキシメチルアクリル酸とイタコン酸の共重合体、及びその塩(VIII式の構成単位とX式の構成単位)；

2-ヒドロキシメチルアクリル酸と2-ヒドロキシアクリル酸の共重合体、及びその塩(VIII式の構成単位とIV式の構成単位)；

本発明の重合体の第二の好ましい種類は、IV式の構成単位と、V~XV式の少なくとも1つの構成単位とから成る、 α -ヒドロキシアクリル酸の共重合体、及びその塩を包含する。これらの例を次に挙げる：

α -ヒドロキシアクリル酸とヒドロキシマレイン酸の共重合体、及びその塩(IV式の構成単位とV式の構成単位)；

α -ヒドロキシアクリル酸とジヒドロキシマレイン酸の共重合体、及びその塩(IV式の構成単位とVII式の構成単位)；

α -ヒドロキシアクリル酸とアリルマロン酸の共重合体、及びその塩(IV式の構成単位とXIV式の構成単位)；

本発明によるその他の好ましい重合体としては、ジヒドロキシマレイン酸とアクリル酸の共重合体、及びその塩(VII式の構成単位とXI式の構成単位)が挙げられる。

【0031】重合体の製造

本発明の重合体は、慣用のラジカル塊状又は溶液(水溶液又は有機溶液)重合法によって製造し得る。

【0032】ヒドロキシル基を主鎖に導入するためには、 α -クロロアクリル酸、ブromo又はクロロマレイン酸無水物及びジクロロマレイン酸無水物のようなハロゲン化前駆物質もしくは酢酸ビニルのようなエステル化前駆物質を用いてもよい。適切な単独重合又は共重合後、得られたハロゲン化又はエステル化物質を加水分解してヒドロキシル化重合体を生成してもよい。

【0033】2-ヒドロキシメチルアクリル酸の重合体及び共重合体は、2-ヒドロキシメチルアクリル酸低級アルキルエステルを重合又は共重合体し、つぎに得ら

(6)

特開平4-209644

9

れた重合体を加水分解して調製し得る。前述のように、エステル単量体及びその製造は、欧州特許第184,731A号(BASF)に開示されており、また、メチルエステルの重合については、L. J. Mathias, S. J. Kusefoglu及びA. O. Kress (Macromolecules, 1987, 20, 2326)が記載している。

【0034】ヒドロキシメチル基を重合体鎖中に導入する別の方法は、酢酸アリルを用いる方法である：得られた重合体中アセト基を加水分解して、ヒドロキシメチル基を生成してもよい。

【0035】重合は、一般に、ラジカル開始剤、例えば過硫酸ナトリウム又はカリウム、塩酸2, 2-アゾビス(アミジノプロパン)、過酸化ジベンゾイル(Lucidol)、過酸化シクロヘキサノン、過酸化ジ-tert-ブチル、2, 2-アゾビス-イソブチロニトリル(AIBN)、過酸化シクロヘキシルスルホニル(Percadox ACS)、ジイソプロピルペルジカーボネート、(Percadox JPP)、及びクメンヒドロペルオキシドの存在下で実施する。好ましい開始剤は、過硫酸ナトリウム又はカリウム、及び塩酸2, 2-アゾビス(アミジノプロパン)である。開始剤は、好ましくは徐々に反応混合物に加える。好ましい重合温度範囲は、40~120℃である。

【0036】より高分子量の分枝鎖状物質を所望の場合は、単量体混合物中に少量の分枝剤、例えばブタンジオールジアクリレート、ジビニルベンゼン、グリコールジビニルエーテル、アジピン酸ジビニルエーテル、ビスフェノールAジメタクリレート、ジビニル2, 4, 8, 10-テトラオキソスピロ[5.5]ウンデカン、ペンタエリスリトールトリアクリレート、アクリルアミドメチルデキストリン(DP63108, 販売元 Allied Colloids)、ジビニルエーテル、又はビニルアリルエーテルを含してもよい。

【0037】洗剤組成物

本発明の新規洗剤ビルダーは、全ての物理的形態、例えば粉末、液体、ゲル、及び棒状固体の洗剤組成物中に配合し得る。所望により、その他の洗剤ビルダーとともにそれらを用いてもよい。

【0038】組成物中の洗剤ビルダーの量は、15~80重量%の範囲が好適であって、洗剤ビルダーの全部又は一部が本発明の重合物質で構成される。

【0039】存在し得る無機ビルダーとしては、英国特許1,437,950号(Unilever)に開示されているような、所望により炭酸カルシウムのための種品と併用する炭酸ナトリウム；結晶質又は非晶質アルミノ珪酸塩、例えば英国特許第1,473,201号(Henkel)に開示されているようなゼオライト、英国特許第1,473,202号(Henkel)に開示されているような非晶質アルミノ珪酸塩、及び英国特許第

10

1,470,260号(Henkel)に開示されているような混合結晶質/非晶質アルミノ珪酸塩；並びに欧州特許第164,514B号(Hoechst)に開示されているような層状珪酸塩が挙げられる。無機珪酸塩ビルダー、例えばオルト燐酸ナトリウム、ピロ燐酸ナトリウム、及びトリポリ燐酸ナトリウムも存在し得るが、しかし本発明は、無機燐酸塩レベルの低い、又は全く含有しない組成物への適用が特に妥当である。

【0040】存在し得る有機ビルダーとしては、ポリアクリレート、アクリル酸/マレイン酸共重合体、及びアクリル酸ホスフィネートのようなその他のポリカルボキシレート重合体；クエン酸塩、グルコン酸塩、オキシジコハク酸塩、酒石酸モノサクシネート及びジサクシネート、グリセロールモノ-、ジ-及びトリサクシネート、カルボキシメチルオキシサクシネート、カルボキシメチルオキシマロン酸塩、ジビコリン酸塩、ヒドロキシエチルイミノジアセテート、ニトリロトリアセテート、エチレンジアミンテトラアセテート、アルキル-及びアルケニルマロネート及びサクシネート、並びにスルホン化脂肪酸塩のような単量体ポリカルボキシレートが挙げられる。このリストが全てを網羅しているわけではない。

【0041】本発明の洗剤組成物はさらに、石けん及び非石けん陰イオン性、陽イオン性、非イオン性、両性、及び双イオン性洗剤活性化合物、並びにその混合物から選択され得る1つ又はそれ以上の洗剤活性化合物を必須成分として含有する。多数の好適な洗剤活性化合物が市販されており、そして文献、例えば"Surface Active Agents and Detergents" (Volumes I及びII, Schwartz, Perry及びBerch共著)に十分に記載されている。

【0042】使用し得る好ましい洗剤活性化合物は、石けん及び合成非石けん陰イオン性及び陽イオン性化合物である。

【0043】陰イオン界面活性剤は、当業者によく公知である。その例としては、アルキルベンゼンスルホン酸塩、特にC₈~C₁₈のアルキル鎖長を有する直鎖アルキルベンゼンスルホン酸ナトリウム；第一及び第二アルキル硫酸塩、特にC₁₂~C₁₈第一アルコール硫酸ナトリウム；アルキルエーテル硫酸塩；オレフィンスルホン酸塩；アルカンスルホン酸塩；アルキルキシレンスルホン酸塩；ジアルキルスルホコハク酸塩；並びに脂肪族エステルスルホン酸塩が挙げられる。

【0044】使用し得る非イオン界面活性剤としては、第一及び第二アルコールエトキシレート、特にアルコール1モル当たり3~20モルの酸化エチレンでエトキシ化されたC₁₂~C₁₈第一及び第二アルコール；並びにアルキルポリグリコシドが挙げられる。

【0045】界面活性剤の選択、及び存在する量は、洗剤組成物の意図された用途に依存する。例えば、血洗い

(7)

特開平4-209644

11

12

機に関しては、比較的低レベルの低起泡性非イオン界面活性剤が一般的に好ましい。繊維製品洗濯組成物においては、異なる界面活性剤系を、当洗剤処方業者に十分公知のように、手洗い製品用及び機械洗濯用に選択してもよい。

【0046】存在する界面活性剤の総量は、もちろん、意図された最終用途に依って、例えば皿洗い機用では0.5重量%の低い値であり、あるいは例えば手洗いによる繊維製品洗濯用の組成物中では60重量%という高い値であつてよい。繊維製品洗濯組成物に関しては、
10 織して、5~40重量%という量が一般に過している。

【0047】ほとんどの自動洗濯機での使用に適した洗剤組成物は、一般に、陰イオン性非石けん界面活性剤、又は非イオン界面活性剤、もしくは任意に石けんを伴って任意の比で両物質を組み合わせたものを含有する。

【0048】本発明の洗剤組成物は、漂白剤系を好適に含有してもよい。皿洗い機用組成物は塩素系漂白剤を含有するのが適しており、一方、繊維製品洗濯組成物はペルオキシ漂白化合物、例えば無機過酸塩又は有機ペルオキシ酸を含有し得るが、これは低い洗濯温度での漂白作用を改良するために活性化剤とともに用いてもよい。
20

【0049】繊維製品洗濯組成物中の包含物として好ましい無機過酸塩は過水酸化ナトリウム水和物及び四水和物、並びに過炭酸ナトリウムであつて、活性化剤と一緒に使用すると有益である。漂白剤前駆物質とも呼ばれる漂白剤活性化剤は、当業界で広範に開示されている。好ましい例としては、過酢酸前駆物質、例えば、現在、過水酸化ナトリウムとともに広範に市販されているテトラセチルエチレンジアミン；並びに過安息香酸前駆物質が挙げられる。米国特許第4,751,015号及び
30 米国特許第4,818,426号(Lever Brothers Company)に開示された新規の第四アンモニウム及びホスホニウム漂白剤活性化剤も非常に興味深い。

【0050】本発明の洗剤組成物中に存在し得るその他の物質としては、珪酸ナトリウム、蛍光剤、再付着防止剤、硫酸ナトリウムのような無機塩、酵素、場合により起泡抑制剤又は起泡増進剤、顔料、及び香料が挙げられる。このリストが全てを網羅しているわけではない。

【0051】本発明の洗剤組成物は、任意の好適な方法で製造し得る。洗剤粉末は、混和性無非感受性成分のスラリーを噴霧乾燥し、つぎにスラリーを介して加工処理するのに適していない洗剤組成物成分を吹付けるか又は後で添加(post dosing)することによって製造するのが適している。どの成分をスラリーに含入すべきか、そしてどれを後で添加又は吹付けすべきかを決定するのは、当洗剤配合業者には難しいことではない。本発明の高分子ビルダー物質は、所望により、一般にスラリー中に含入してもよいが、所望によりその他の混入方法を用いてもよい。

【0052】

【実施例】以下の実施例により本発明をさらに説明するが、本発明はこれに限定されるものではない。

【0053】重合体の特性

本発明重合体は、赤外分光測定、及びいくつかの場合には核磁気共鳴分光分析によって特性表示される。

【0054】使用する赤外分光光度計としては、Nicolet 1280プロセッサを用いるMCT検出器装備のNicolet (登録商標) 1705X Fourier Transform赤外分光光度計、及びNicolet 62プロセッサを有するDGS検出器装備のNicolet SDXC Fourier Transform赤外分光光度計が挙げられる。

【0055】¹³C NMRスペクトルをBrucker (登録商標) WM360MHz Fourier Transform分光光度計で測定した。

【0056】重合物質の数平均及び重量平均分子量を、ゲル浸透クロマトグラフィによって測定した。これは、30cm×7.5cmTSKゲル直線状GMPWカラムを備えたHewlett Packard (登録商標) HP 1090液体クロマトグラフィを用いて実施した。有機溶剤可溶性重合体はポリスチレン標準に対して、水溶性重合体はポリエチレングリコールに対して測定した。

【0057】カルシウム結合

本発明重合体のカルシウム結合特性は、F2112Ca型Radiometer (登録商標) のカルシウムイオン選択電極を用いて、塩化カルシウム溶液で試料を測定することによって測定した。カルシウム結合定数 pK_{Ca}2は、"Physical Chemistry of Macromolecules" (John Wiley, New York, 1961) の第8章 "Multiple Equilibria" におけるC. Tanfordの方法によって算出した。

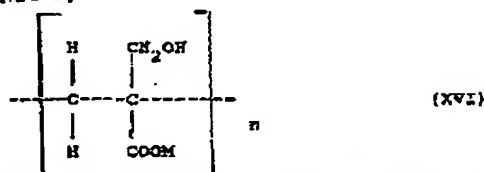
【0058】4.0又はそれ以上のpK_{Ca}2値は、単独で又は他のビルダー物質と併用して、洗剤ビルダーとして有用と思われる物質を示す。

【0059】実施例1：ポリ(2-ヒドロキシメチルアクリレート)

この実施例は、前述のVIII式内の構成単位から成る以下に示すIXI式(式中、nは整数を示す)の重合体を説明する。

【0060】

【化28】



50 先ず、2-ヒドロキシメチルアクリル酸のメチルエステ

(8)

特開平4-209644

13

ルを、次のように調製した。メチルアクリレート (25.8g, 0.3モル)、37%ホルムアルデヒド水溶液 (22.5g)、1,4-ジアザビスクロ [2,2,2] オクタン (DABCO) (2g) 及びメタノール (25ml) を電磁攪拌器を装備したフラスコ中で室温で48時間攪拌し、その間、pHは約9に保持した。混濁液を濃塩酸でpH5.5に酸性化した。有機物質をエーテル (3×100ml) で抽出し、結合したエーテル抽出物を飽和塩水 (1×100ml, 2×50ml) で洗浄し、つぎに硫酸マグネシウム上で乾燥し、濾過して、エーテルを回転蒸発によって除去した。その結果得られた透明油を、大した損失を伴わずに、真空蒸留によって精製した。ガスクロマトグラフィによって>98%の純度であることが示されたその物質は、赤外分光光度計によって文献に記載されたものと同一であると確認された。

【0061】重合体は、以下のように調製した。単量体 (10g) を、機械的攪拌器、冷却器、無酸素窒素散布管、及び気体流出口を備えた500ml反応フラスコ内の脱イオン水 (180ml) 中に溶解した。その溶液を、60℃に保った水浴中で窒素下で加熱した。脱ガス水 (10ml) 中に溶解した過硫酸ナトリウム開始剤 (0.2%

実施例	分 子 量			pK _a 2+
	M _n	M _w	D	
1	4,800	18,400	3.80	4.5

実施例2: ポリ (2-ヒドロキシメチルアクリレート)

実施例1に示されたXVI式の第二の重合体を、同様の※

実施例	分 子 量			pK _a 2+
	M _n	M _w	D	
	11,200	732,000	65.36	6.0

実施例3: ポリ (2-ヒドロキシメチルアクリレート) 実施例1で示されたXVI式の第三の重合体を、異なる手法によって調製した。単量体 (10g)、アソイソプロピロニトリル (200mg)、及びジオキサン (10ml) を排気可能な封管反応器に入れた。排気時には、その管を60℃で2時間、温度調節浴中に入れた。得られた固体塊を最小量のアセトンに溶解し、重合体を石油エーテル中に3回沈澱させて精製した。つぎに、得られた白色固体 (高分子エステル) を水酸化ナトリウム水溶液★

実施例	分 子 量			pK _a 2+
	M _n	M _w	D	
	10,880	41,300	3.90	5.1

実施例4: 2-ヒドロキシメチルアクリレート/アクリレート共重合体 実施例1に記載されたと同様に調製された2-ヒドロキシメチルアクリレートメチルエステル (2g) とアクリル酸 (6.5g) との共重合によって、重合体を調製した。重合は、実施例1に記載の手法

14

*g) を攪拌溶液に加えた。約0.5時間後、重合体の白色沈澱物が出現した。数時間後に2回目の開始剤添加 (100mlの水に溶解した0.1g) を行なって、重合を継続し、総反応時間を24時間とした。冷却後、重合体を濾し取り、水で洗浄し、つぎにメタノール及びヘキサンで洗浄して、それを解凍した;最後に、それを60℃で真空乾燥した。

【0062】この物質は高分子エステルであった。それを、10%水酸化ナトリウム水溶液を用いて、60℃で攪拌することによってナトリウム塩に加水分解した。最初に、理論量未満の塩基が存在した;さらに、8~9の安定したpHに達するまで、塩基の増分添加を行なった。その溶液を希釈し、遠心分離して少量のゲルを取り出し、つぎに凍結乾燥して塩を単離した。収量は5.2gであった。

【0063】赤外スペクトル (KBrウェファ) は、3500cm⁻¹ (H-結合OH伸縮)、1580及び1400cm⁻¹ (C=O伸縮) で特徴的な強い吸収を示した。

【0064】分子量及びカルシウム結合結果は次の通りであった:

※方法によって調製した。分子量及びカルシウム結合結果は次の通りであった:

★級で加水分解してそれに対応するナトリウム塩を生成し、得られた溶液を凍結乾燥した。収量は6.70gであった。

【0065】赤外スペクトル (KBrウェファ) は、3500cm⁻¹ (H-結合OH伸縮)、1580及び1400cm⁻¹ (C=O伸縮) で特徴的な強い吸収を示した。

【0066】分子量及びカルシウム結合結果は次の通りであった:

実施例	分 子 量			pK _a 2+
	M _n	M _w	D	
	10,880	41,300	3.90	5.1

によって実施した。収量は8.0gであった。

【0067】重合体は以下に示すXVII式 (式中、n及びmは整数である) を有し、前述のようなVIII式及びXI式内の構成単位から成っていた。

【0068】

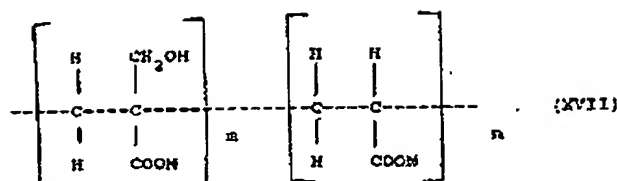
(9)

特開平4-209644

15

16

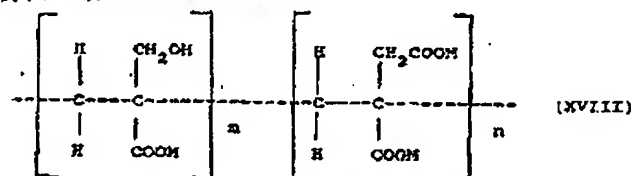
【化29】



分子量及びカルシウム結合結果を次に示す：

実施例	分子量			pK _{a,2+}
	M _n	M _w	D	
4	33,900	330,100	9.73	4.2

実施例5：2-ヒドロキシメチルアクリレート/イタコン酸共重合体 実施例Iに記載された通りに調製したα-ヒドロキシメチルアクリル酸メチルエステルとイタコン酸の共重合によって、重合体を調製した。重合体は以下に示すXVIII式（式中、n及びmは整数である）*



2-ヒドロキシメチルアクリル酸メチルエステル（7.0 g, 60 mmole）、イタコン酸（7.0 g, 54 mmole）、及び水（90 ml）を、冷却器、電気攪拌器、及び窒素流入口を備えたフラスコに入れた。反応混合液を、窒素を用いて30分間脱ガスさせた。過硫酸ナトリウム溶液（1.5 g, 6 mmole, 10 ml水中に溶解）を添加し、反応混合液を60℃に加熱し、窒素下で24時間、その温度を維持した。その結果生じた重合体（エステル）を凝固させ、反応混合液を過剰メタノール※

*を有し、前述のようなVII式及びX式内の構成単位から成っていた。

【0069】

【化30】

※中に注ぎ入れることによって洗浄した。つぎに、それを水酸化ナトリウム溶液（水40 ml中に13.68 g NaOH）を用いて加熱することによって、ナトリウム塩に加水分解した。一旦、加水分解が完了した後、重合体を凝固させ、メタノールで洗浄した。水からメタノール中に2回以上沈澱させた後、重合体を凍結乾燥した。収量は8.7 gであった。

【0070】赤外データ（KBrウェファ）を以下に示す：

短鎖ポリカルボキシレート（C=O伸縮）	1600 cm ⁻¹
（OH伸縮）	3500 cm ⁻¹
（C-O伸縮）	1100 cm ⁻¹

分子量及びカルシウム結合結果は次の通りであった：

実施例	分子量			pK _{a,2+}
	M _n	M _w	D	
5	3,200	5,950	1.86	5.5

実施例6：2-ヒドロキシメチルアクリレート/α-ヒドロキシアクリレート共重合体

本実施例は、前述のようなIV式及びVIII式内の構成単

位から成る以下に示すIX式（式中、n及びmは整数である）の重合体の調製を説明する。

【0071】

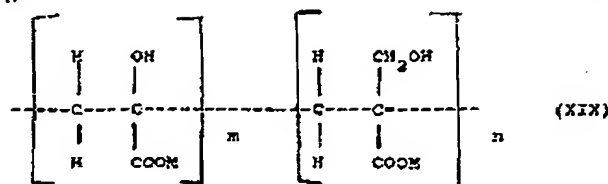
【化31】

特開平4-209644

(10)

17

18



実施例1に記載されたと同様に調製した2-ヒドロキシメチルアクリレートメチルエステル(3g)と2-クロロアクリル酸(8.3g)との共重合によって、重合体を調製した。重合は、実施例1に記載の手法によって実施した。アルカリ加水分解工程は、さらに2-クロロア*

*クリル酸によって導入された塩素原子のヒドロキシル基への置換を引き起こした。収量は11.8gであった。
【0072】分子量及びカルシウム結合結果は次の通りであった：

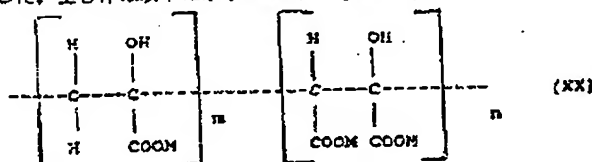
実施例	分子量		pK _{a,2+}	
	M _n	M _w	D	
8	16,800	92,950	5.53	5.3

実施例7：α-ヒドロキシアクリレート/ヒドロキシマレエート共重合体 2-クロロアクリル酸とプロモマレイン酸無水物との共重合と、その後のアルカリ加水分解によって、重合体を調製した。重合体は以下に示すXX式で表わされる。

※式(式中、n及びmは整数である)を有し、前述のようなIV式及びV式内の構成単位から成っていた。

【0073】

【化32】



プロモマレイン酸無水物(18.8g, 0.1mole)、及び2-クロロアクリル酸(10.6g, 0.1mole)をトルエン(10ml)及びアソイソプロチロニトリル(300mg)とともに封管反応器内に入れた。つぎに、その管を真空下で密封し、60℃で24時間、水浴中に入れた。褐色固体が生成した。水(300ml)を加え、つぎに反応混合液を、全てのハロゲンが置換されるまで、数*

★時間、還流下で加熱した。つぎに、混合液を水酸化ナトリウム(12g, 0.3mole)で中和し、ナトリウム塩を大量のエタノール中に沈降させて、濾過した。固体重合体の収量は10gであった。

【0074】赤外データ(KBrウェファア)を次に示す：

短鎖ポリカルボキシレート (C=O伸縮)	1600cm ⁻¹
第二アルコール (OH伸縮)	1120cm ⁻¹

分子量及びカルシウム結合結果は次の通りであった：

実施例	分子量		pK _{a,2+}	
	M _n	M _w	D	
6	7,300	55,600	7.62	7.1

実施例8：α-ヒドロキシアクリレート/ジヒドロキシマレエート共重合体 2-クロロアクリル酸とジクロロマレイン酸無水物との共重合、その後のアルカリ加水分解によって、重合体を調製した。重合体は以下に示す

XXI式(式中n及びmは整数である)を有し、前述のようなIV式及びV式内の構成単位から成っていた。

【0075】

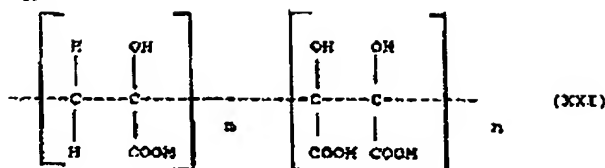
【化33】

(11)

特開平4-209644

19

20



ジクロロマレイン酸無水物 (16.7 g, 0.1 mol e)、2-クロロアクリル酸 (10.6 g, 0.1 mol e) 及びテトラヒドロフラン (50 ml) をフランジフラスコに入れ、窒素を用いて30分間ガス抜きした。アゾイソブチロニトリル (300 mg, 1.8 mmole) を添加し、反応混合液を窒素雰囲気下で65℃で24時間攪拌

した。ジエチルエーテル中に沈澱させることによって、重合体を単離した。さらにこのような沈澱を2回以上実施した後、その生成物を35℃で真空オーブン内で乾燥した。収量は8.31 gであった。

【0076】赤外データ (KBrウェファール) を以下に示す:

短鎖ポリカルボキシレート (C=O伸縮)	1600 cm ⁻¹
ヒドロキシル基 (OH伸縮)	3500 cm ⁻¹
(C-O伸縮)	1100 cm ⁻¹

分子量及びカルシウム結合結果は次の通りであった:

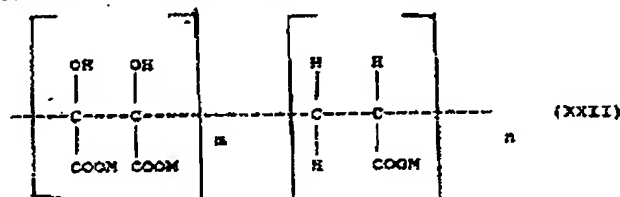
実施例	分子量		pK _a , 2+	
	M _n	M _w	D	
7	3,400	19,100	5.62	4.5

実施例9: ジヒドロキシマレエート/アクリレート共重合体 ジクロロマレイン酸無水物とアクリル酸との共重合により、そしてその後のアルカリ加水分解によって、重合体を調製した。重合体は以下に示すXXII式 (式※)

※中、n及びmは整数である) を有し、前述のようなVII式及びXI式内の構成単位から成っていた。

【0077】

【化34】



ジクロロマレイン酸無水物 (16.7 g, 0.1 mol e)、アクリル酸 (7.2 g, 0.1 mol e)、及びメチルエチルケトン (50 ml) をフランジフラスコに入れ、窒素を用いて30分間ガス抜きした。アゾイソブチロニトリル (250 mg, 1.5 mmole) を加え、反応混合液を窒素雰囲気下で65℃で24時間攪拌した。白色固体塊として生成された物質をメチルエチルケトンで洗

★淨し、前述の実施例に記載されたように3回沈澱させて精製し、真空オーブン内で35℃で乾燥した。つぎに、それを水酸化ナトリウムで加水分解して、8.9 gのナトリウム塩を得た。

【0078】赤外データ (KBrウェファール) を以下に示す:

短鎖ポリカルボキシレート (C=O伸縮)	1600 cm ⁻¹
ヒドロキシル基 (OH伸縮)	3500 cm ⁻¹

分子量及びカルシウム結合結果は次の通りであった:

実施例	分子量		pK _a , 2+	
	M _n	M _w	D	
9	32,500	126,600	3.90	4.6

実施例10: α-ヒドロキシアクリレート/アリルマロネート共重合体 2-クロロアクリル酸とアリルマロ

ン酸ジメチルエステルとの共重合、及びその後のアルカリ加水分解によって、重合体を調製した。重合体は以下

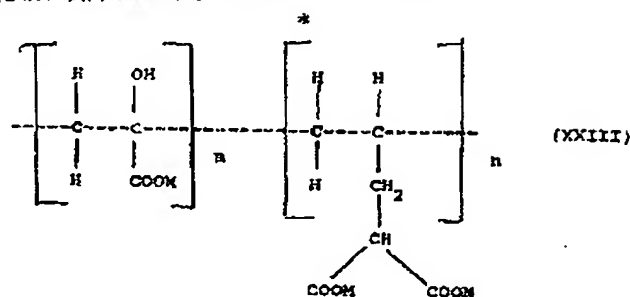
(12)

特開平4-209644

21

22

に示すXXIII式(式中、n及びmは整数である)を有 *【0079】
し、前述のようなIV式及びXIV式内の構成単位から成つ 【化35】
ていた。



2-クロロアクリル酸(15.88, 14.9 mmole)、ジメチルアリルマロネート(6.8 g, 29 mmole)、及び水(180 ml)を、冷却器、電氣的攪拌器、及び窒素流入口を備えたフランジフラスコ内で30分間ガス抜きした。過硫酸ナトリウム溶液(10 mlの水に1 g溶解)を加え、その反応混合液を、窒素雰囲気下で攪拌しながら、65℃で24時間加熱した。メタノール中

に3回沈澱させることによって重合体を単離し、前述の実施例に記載されたように水酸化ナトリウム溶液を用いて加熱することによってナトリウム塩に変換した。収量は6.4 gであった。

【0080】 赤外データ(KBrウェファ)を以下に示す：

短鎖ポリカルボキシレート (C=O伸縮) 1600 cm⁻¹
ヒドロキシル基 (OH伸縮) 3500 cm⁻¹

分子量及びカルシウム結合結果は次の通りであった：

実施例	分子量			pK _{a,2+}
	M _n	M _w	D	
10	3,250	9,000	2.77	5.5

フロントページの続き

(72)発明者 コルネリス・ヘルハルト・ファン・クラリ
ンゲン
イギリス国、チエシヤ・シー・エイチ・
3・7・キュー・エフ、チエスター、ウエ
イバートン、マウントウエイ・10